

<報文>鐵鑛石の水素還元に於ての二，三の觀察

著者	的場 幸雄，大竹 康元，長澤 要一
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	9
号	1
ページ	91-101
発行年	1953-09-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/32179

鐵鑛石の水素還元に於ての二、三の觀察

的 場 幸 雄* 大 竹 康 元** 長 澤 要 一***

Some Observations about Reduction of Iron Ore by Hydrogen. By Sachio MATOBA, Yasumoto OHTAKE and Yôichi NAGASAWA.

In the hydrogen-reduction-test of iron ore at constant temperature, we observed the following:

(1) Although the degree of reduction is in accordance with their physico-chemical nature, in general, reduction proceeds rather rapidly in early stage and then becomes slower.

(2) Higher the temperature of reduction, the greater the degree of reduction in early stage, but not always the case as the reduction proceeds. Frequently, in the temperature range of 700–800°C., reduction degree remains rather lower than that of 500–600°C. It may be attributed to the recrystallization or sintering of reduced iron and its nature towards diffusion.

(3) Reduction in the early stage is largely governed by chemical reaction itself and then gradually transfer to the stage governed by diffusion.

(Received May 31, 1953)

1. 緒 言

熔鑛爐に於ける鐵鑛石の製鍊的價值を判斷する方法を標準化する事は、作業上、經濟上強く要望されて居るが、製鍊的價值と云つても多くの因子を含んで居るので簡単な問題ではない。

鐵鑛石の還元試験も又その製鍊的價值の判定のための重要な資料であつて、從來幾多の試験が行われて來たものであるが、夫等の試験の條件は、試験者によつて廣範圍に相違して居るため、ある試験の結果を他の結果と比較しやうとする場合、同列に比較検討する事が出来ないのが一般である。

還元試験法を規格化する事が出来ればと考へて居るが、夫れには還元試験に於ける鐵鑛石の内包する還元特性的因子や、外的因子としての還元試験の諸條件の影響を充分に調べて置く必要がある。

實際熔鑛爐内に於ける鐵鑛石の還元は、コークス及び CO 瓦斯によつて主として行はれるものであるが、實驗室的には屢々比較の意味に於て、水素による還元試験が行はれ^{1) 2)} 還元試験の規格となつて居るものもある。³⁾

本報告は、著者等の實驗室で行つて居る各種の還元實驗の中、水素還元試験の場合に遭遇した二、三の事實を記載したもので、是が將來鐵鑛石還元試験規格化の一參考となれば足りるのである。

2. 實驗裝置及び實驗方法

還元試験には流動法を採用し、水素により鐵鑛石を還元して生成する水を小型の濃硫酸吸収瓶に吸収させ重量の増加を時間の経過と共に連續的に秤量し比較的の還元速度を求め、各種の因子

* 東北大學工學部金屬工學科 選鑛製鍊研究所兼職

** 東北大學工學部金屬工學科

*** 東北大學工學部金屬工學科 (現日曹製鋼株式會社新發田工場勤務)

1) Joseph, T.L.: Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. 120 (1936), 72.

Tenenbaum, M. and T.L. Joseph: Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. 135 (1939), 59.; 140 (1940), 106.

Joseph, T.L.: 鐵鋼 37 (1951), 481.

2) Udy, M.C. and C.H. Lorig: Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. 154 (1943), 162.

3) Barrett, E.P. and C.E. Woods: U.S. Bur. Mines, R.I. No. 4569 (1949), 17.

Cavanagh, P.E.: Proceed. Blast Furnace, Coke Oven, Raw Material, 9 (1950), 54.

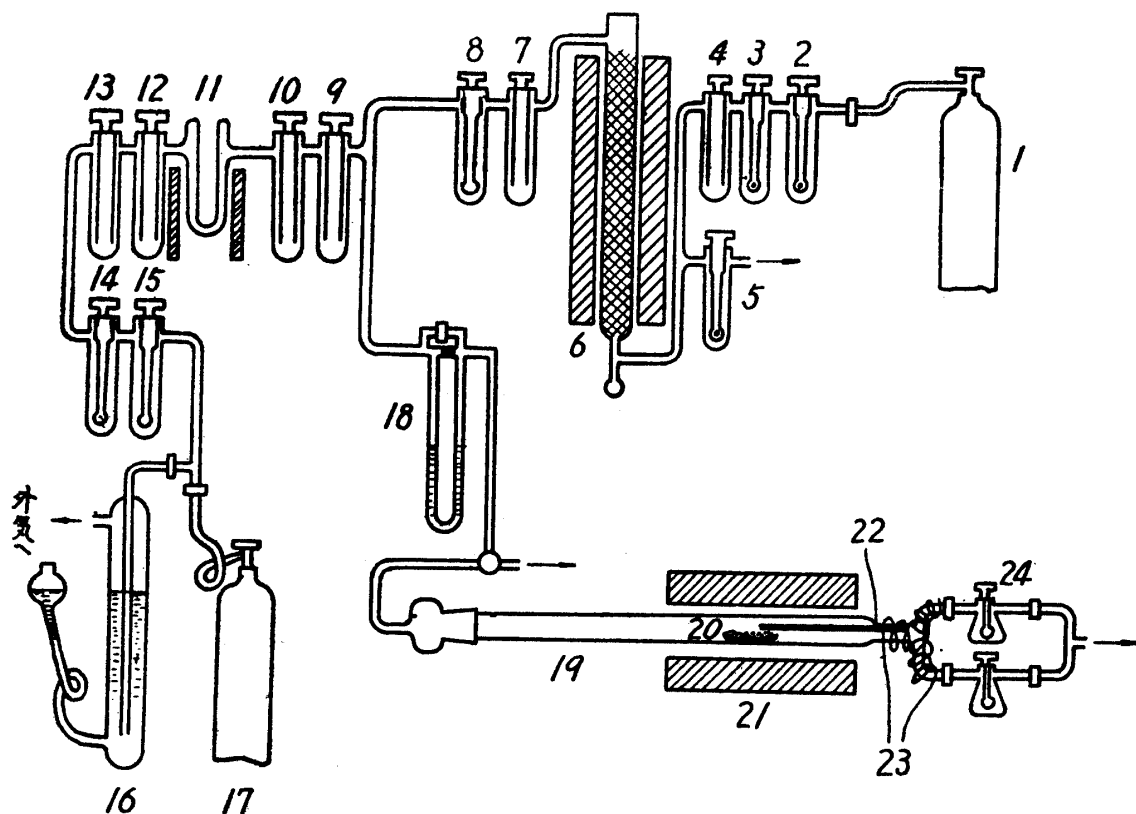
Morton, R.J.: Proceed. Blast Furnace, Coke Oven, Raw Material, 10 (1951), 122.

Hamilton, F.M.: Proceed. Blast Furnace, Coke Oven, Raw Material, 10 (1951), 134.

Ludwig, C.: Proceed. Blast Furnace, Coke Oven, Raw Material, 10 (1951), 173.

を變化させて實驗を行つたものである。

實驗裝置は第 1 圖に示す如きものであつて、水素及び窒素瓦斯洗滌裝置、被還元性測定裝置より成る。溫度測定には Pt-Pt-Rh 熱電對を用い、又電位差計對時調節式熱電高溫計を用いて精確度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ に溫度を調節し、水素瓦斯流量はオリフィス流量計を使用し附屬裝置により瓦斯流量を一定に保つ様にした。反應管より吸收瓶迄の連結部はニクロム線を捲きつけ約 60°C に加熱する等、水蒸氣が器壁等に凝結する事を極力防止した。



第 1 圖 實 驗 装 置

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1: 窒素ボンベ | 17: 水素ボンベ |
| 2, 15: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ | 18: 流量計 |
| 3, 5, 8, 14: H_2SO_4 | 19: 反應管(不透明石英管 内徑2.5cm, 長さ 100cm) |
| 4, 7, 10, 12: CaCl_2 | 20: 試料 |
| 6: 銅脱酸爐 | 21: 電氣爐 |
| 9: P_2O_5 | 22: Pt-Pt-Rh 熱電對 |
| 11: Pt-アスベスト | 23: Ni-Cr 線 |
| 13: KOH | 24: 吸収瓶 |
| 16: 流量調整裝置 | |

實驗方法としては、28~35 mesh の粉粒とした鐵鑛石試料を入れた磁性ボートを反應管に挿入し、次に窒素瓦斯を送入し反應管の内部を窒素で置換し、その後所要溫度の電氣爐を移動して試料を加熱し、試料が所要溫度に達するや窒素氣流中で10min間加熱した後水素瓦斯を送入し還元を開始する。還元生成物たる水は濃硫酸吸収瓶に 10 min 毎に吸収させ直ちに吸収瓶を秤量し水分子吸収量を測定した。

本實驗裝置に於て、空實驗値は 10 min 間の増量 max. 0.003g, min. 0.0005g の範圍と規定し吸水量の増量が空實驗値に達した時實驗を中止し試料の還元完結と見做した。かくして吸水量の増加が空實驗値に達する時間までの綜合吸水量を 100 とし、これと各還元時間迄の吸水量との比をその時間迄の還元率として採用したが還元困難な試料にあつては化學分析の結果を参照した。

本實驗に使用した各種鐵鑛石の主なる化學成分は第 1 表に示す如きものである。

第1表 使用せる鐵鑛石の化學組成(%)

鐵鑛石種類	T.Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	C.W.
ジョホール赤鐵鑛	63.45	89.06	1.44	3.19				0.30
桃沖	51.93	69.07	4.61	20.20	2.42	1.81	0.82	1.26
ユタ	59.50	80.21	4.37	6.15	2.26	1.38	1.34	2.75
アフリカ	66.10	93.65	0.77	4.01	0.15	0.48	0.04	0.64
殷栗褐鐵鑛	45.61	64.80	0.33	15.41	0.94	5.62	1.38	8.68
ゴア	55.25	75.58	3.09	4.17	0.13	8.39	0.05	7.91
金嶺鎮磁鐵鑛	54.26	56.53	18.91	11.21	2.32	4.18	4.32	
香港	46.00	44.32	19.30	14.26	2.90	1.24	12.67	1.54
釜石(1)*	61.33	57.88	26.78	6.83	4.48	2.93	1.40	0.30
釜石(2)*	53.45	50.17	23.33	11.36	8.96	4.36	1.60	0.30
高爐灰*	58.89	80.68	3.14	5.53	2.68	2.42	1.47	0.25

* 釜石(1): 粉粒を磁選せるもの

釜石(2): 磁選せぬもの

高爐灰: 團鑛に處理せるもの

3. 實驗結果及び考察

前述の實驗裝置及び鐵鑛石を使用して一定の還元條件の下で行つた還元實驗の結果を述べる。

(i) 試料採取量と被還元性

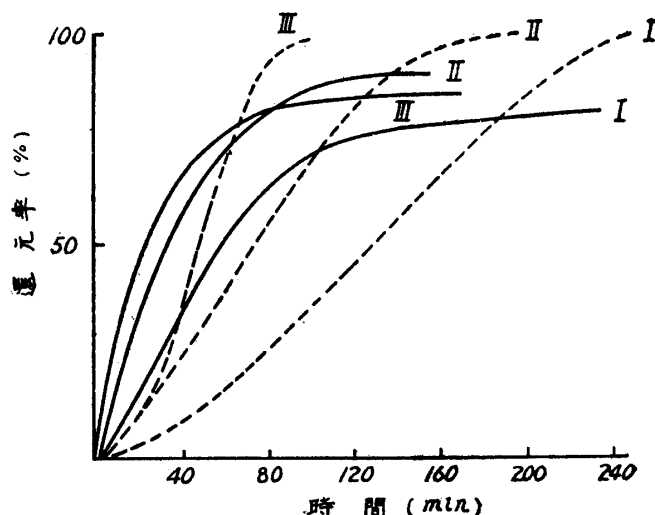
釜石磁鐵鑛(1)を使用し試料採取量を夫々 1g, 3g, 5g として還元溫度 800°C 及び 500°C, 水素流量 150 cc/min (30.6 cc/min/cm²) の結果は第2圖の如くである。試料は同一の磁性ボートをを使用したから試料と水素との接觸面積は略々同一でその層の厚さが異なり 1g で約 1.5mm, 3g で約 3mm, 5g で約 5mm の厚さの層となる。此の場合單一鑛粒の還元状態と鑛粒の堆積による層狀試料の還元状態が還元曲線の上に表はれるのであるが、本實驗に於ては試料は直径0.589~0.417 mm の粉粒である故 1g の試料採取量の場合は殆んど單一鑛粒の還元状態を示し、3g, 5g の場合には試料の堆積の層の厚さの變化が加はつた還元状態を表すものと考へられる。

第2圖の曲線は何れも鐵鑛石還元の一般的傾向を示し又還元溫度による差異も明瞭に現れて居る。還元曲線は何れも初め還元時間と共に急速に上昇し、ある還元時間に至ると還元の進行が緩慢となることを示して居る。このある還元時間を限界還元時間と稱すると 500°C では 800°C に比べて限界還元時間が長く、そして 800°C の場合より全還元率が良好であることが注目される。

500°C 還元の場合試料採取量と還元所要時間との間には比例関係が見られるが、800°C の場合還元溫度の上昇に拘らず、還元所要時間は短縮されず却て延長し、又試料採取量との間の比例関係もなく、還元進行の複雑性が示唆される。

(ii) 各種鐵鑛石の被還元性

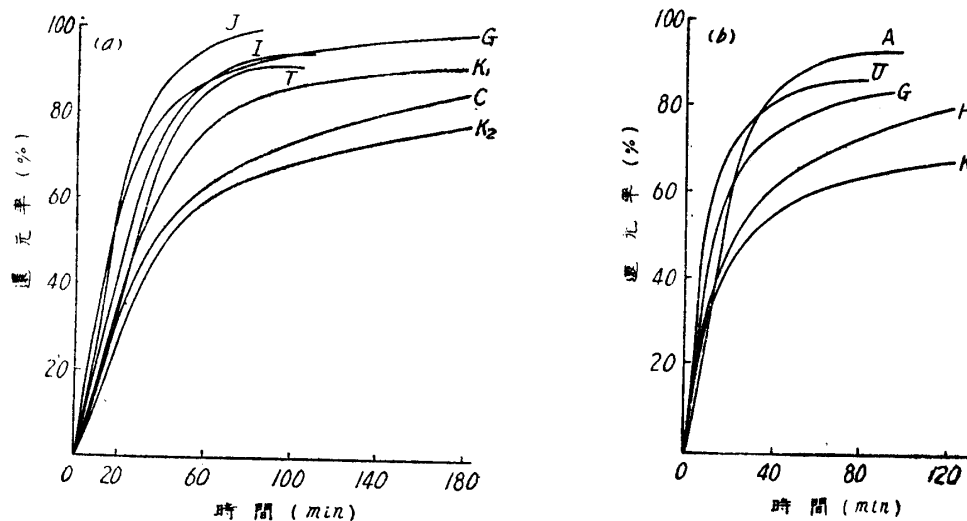
各種鐵鑛石の還元溫度 800°C, 水素流量 150cc/min (30.6cc/min/cm²), 試料採取量 3g 及び 1g の結果を示すと第3圖(a), (b) の如くである。これより赤鐵鑛, 褐鐵鑛, 磁鐵鑛の被還元性の難易が明瞭に認められるが一定の還元度に達するに要する還元時間を各種鐵鑛石に就いて示すと



第2圖 試料採取量と還元率との關係(釜石磁鐵鑛)

還元溫度 { — 800°C
 500°C
 試料採取量 { I : 5g
 II : 3g
 III : 1g

第4圖 (a), (b) の如くである. 此等より鐵鑛石の純度の高い程一般に還元率が高いが, 赤鐵鑛のアフリカ, ジョホール, ユタの比較によりその鑛物學的構造即ち物理的性質が化學的性質を蔽ふ

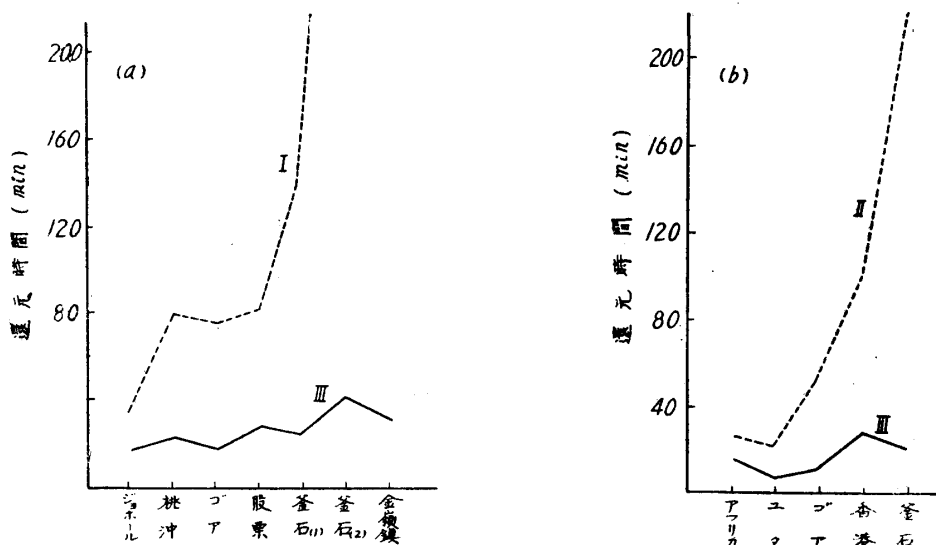


第3圖 各種鐵鑛石の還元試験結果

還元温度: 800°C

試料重量 { (a): 3g
(b): 1g

鐵鑛石 { A: アフリカ
C: 金嶺
G: ゴ
H: 香港
I: 殷栗
J: ジョホール
K₁: 釜石 (1)
K₂: 釜石 (2)
T: 桃沖
U: ユタ



第4圖 各種鐵鑛石の還元率と還元時間との關係

試料重量 { (a): 3g
(b): 1g

還元率 { I: 90%
II: 80%
III: 50%

事も考へられるのであつて, この事は磁鐵鑛の釜石, 香港の被還元性を比べて香港はその品位が悪いに拘らず釜石よりも被還元性は良好であることから覗はれる. 次に各種の鐵鑛石の還元曲線より限界還元時間を調べると赤鐵鑛, 褐鐵鑛に於いて短く高還元率を與へ, 磁鐵鑛では長時間で低還元率を與へて居り, 限界還元時間までの還元曲線は一次反應の如き進行を示すも還元進行の機構を擴散の觀點から考へる時, 限界還元時間を境として擴散機構が異なるか或は擴散に

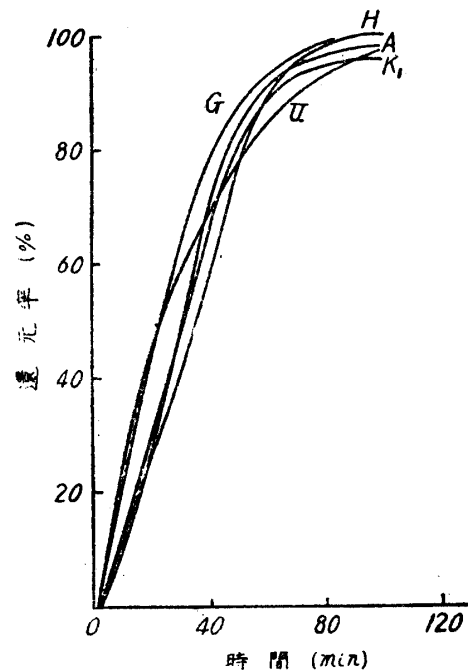
對する抵抗の變化を考へねばならぬ事が指摘せられる。

次に各種鐵鑛石に就いて還元溫度を變へて實驗した所 500°C に於いて被還元性の良好なる事が見出されたが、これを一括すると第5圖の如くであつて、還元時間 2hr ではそれら鐵鑛石の還元率の差は 5%，1hr では 10% であり、これらの還元曲線より還元溫度 500°C では各種鐵鑛石の特異性、特にその物理的性質の相異は示されず又還元溫度 800°C の場合に比して 90% 還元の所要時間の短縮が注意される。

(iii) 各種鐵鑛石の還元溫度と被還元性

鐵鑛石の還元に於て還元溫度は還元進行の爲の大きな外的因子であり低温に於て溫度の影響大であるが、高温ではそれ程著しくない。古くより水素による鐵鑛石の還元に於てこの溫度の特異な影響が認められ、例えば H. H. Meyer 等⁴⁾ は 700°C で被還元性が良く、920°C で夫れよりも悪い事を報告してこの原因を鐵鑛石の焼結及び鐵の變態等に歸してその機構を説明した。これ等の點の再確認のため各種鐵鑛石を數種の溫度で還元試験を行つた。還元條件は還元溫度 300~1,000°C、水素流量 150 cc/min (30.6cc/min/cm²) で試料採取量は 1g を主として使用した。

釜石磁鐵鑛(1)の還元試験に於ては第6圖(a),(b)に

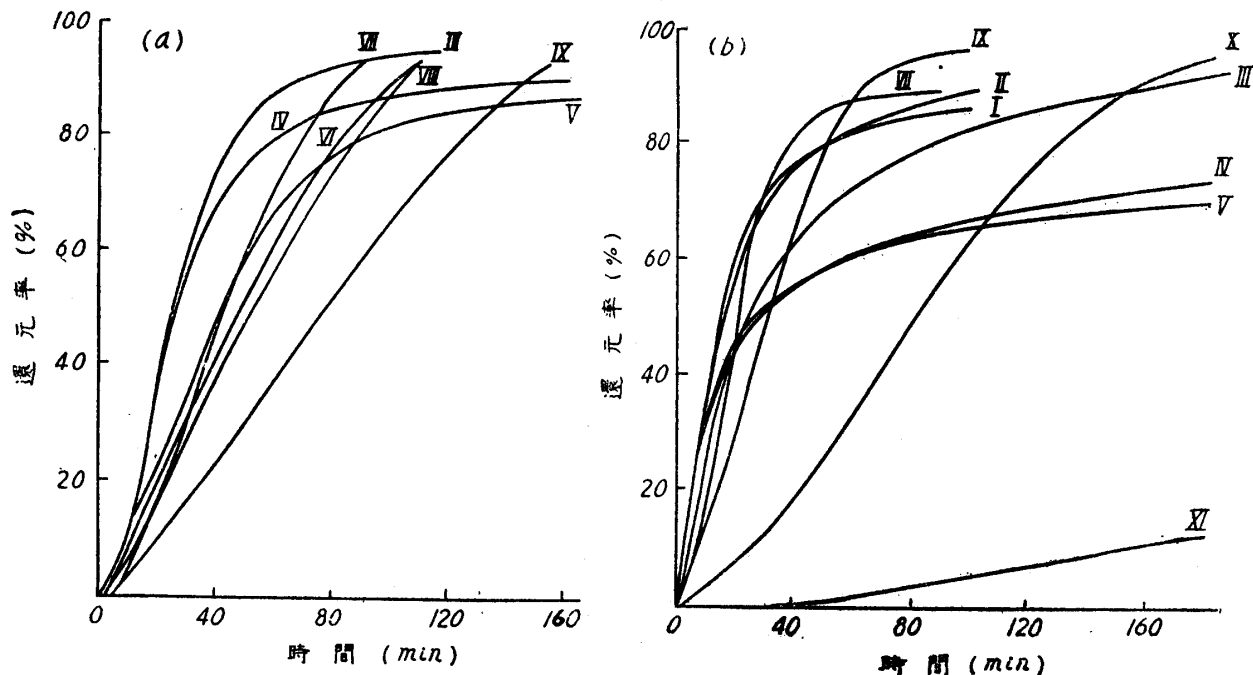


第5圖 各種鐵鑛石の還元試験結果

還元溫度：500°C

試料重量：1g

鐵鑛石 { A: アフリカ
G: ゴ
H: 香港
K₁: 釜石(1)
U: ユタ



第6圖 釜石磁鐵鑛還元試験結果

試料重量 { (a): 3g
(b): 1g

還元溫度 { I: 1,000°C IV: 800" VII: 600" X: 400"
II: 920" V: 700" VIII: 550" XI: 300"
III: 900" VI: 650" IX: 500"

4) Hoffmann, K.: Z. angew. Chem. 38 (1925), 715.

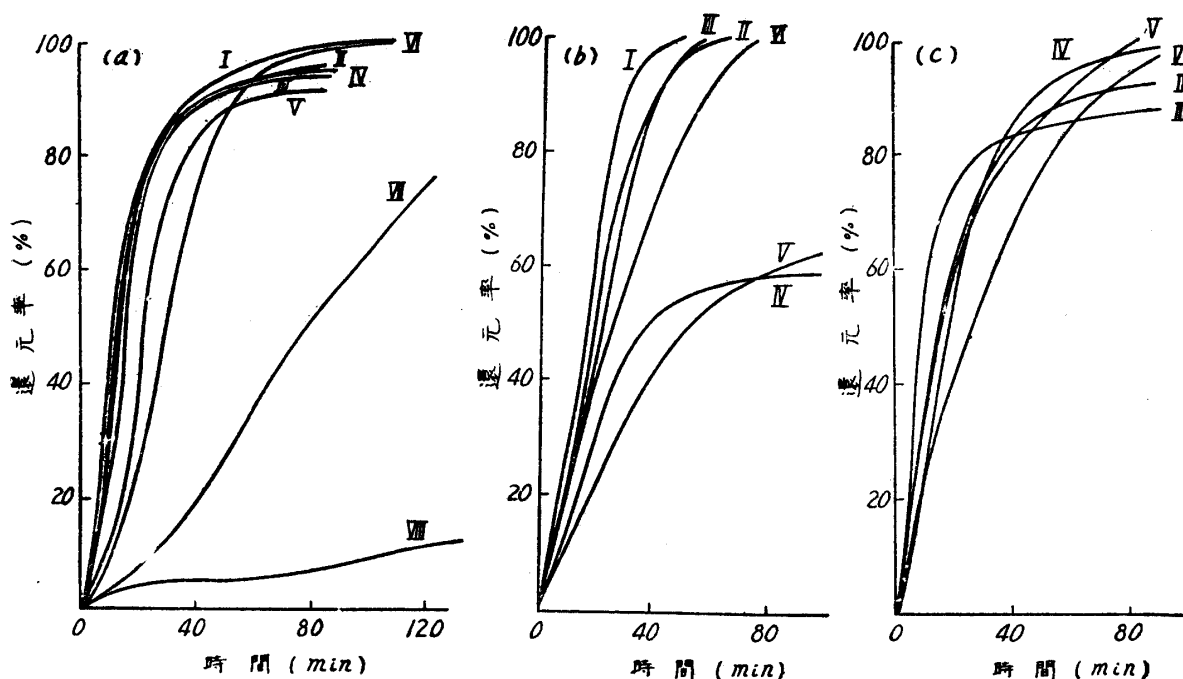
Meyer, H. H.: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf, 10 (1928), 107.

Baukloh, W. und K. Froeschmann: Stahl u. Eisen, 54 (1934), 415.

示す如く 500~600°C 附近に被還元性の良好なる範圍 (之を max. と稱す) を得, 700~800°C に被還元性の悪い範圍 (之を min. と稱す) が現れて此等の結果は M. C. Udy 等²⁾ の報告と一致して居るが, H. H. Meyer は 920°C にこの min. を報告しこれを鐵の變態點に關して説明しようとしている. 勿論化學反應が還元進行の律速段階であるならば變態により不連続なる現象が明瞭に現はれるべきであるが, 第 6 圖 (b) の 920°C では 900°C より被還元性良く又 1,000°C よりも被還元性が良好であつてこれは律速段階が水素及び水の擴散過程であるとする生成せる金屬鐵, 燒結等の擴散に對する抵抗より理解されるのであつて, 1,000°C では還元進行後半に於て還元鐵粒子の燒結により還元の進行が阻止せられている事が推察される.

次に香港磁鐵鑛の還元試験の結果も矢張り max., min. の存在が認められた. しかば赤鐵鑛に於ては如何であるか, H. H. Meyer 等は赤鐵鑛に於ても max., min. の存在を報告している. 嘉村氏⁵⁾ 及び三田氏⁶⁾ の報告は温度の上昇と共に一様な還元率の増加を述べている. 此の點に就いてアフリカ, ジョホール, 及びユタの赤鐵鑛を試料として還元試験を行つた.

此等の實驗結果は第 7 圖 (a), (b), (c) に示される. アフリカ赤鐵鑛は還元時間 50min 迄は温度



第 7 圖 各種赤鐵鑛の還元試験結果

(a) アフリカ, (b) ジョホール, (c) ユタ

還元温度 { I : 1,000°C IV : 700 " VII : 400 "
 II : 900 " V : 600 " VIII : 300 "
 III : 800 " VI : 500 "

上昇と共に一様に還元率の上昇が見られるが以後 500°C の還元が進行して居る. ジョホール赤鐵鑛は (b) に示される如く還元温度 600~700°C に於て min. の存在が認められる. この場合試料採取量は 3g であつた. ユタ赤鐵鑛の場合も同じく 600~700°C に max, 800~900°C に min. が認められ, 赤鐵鑛の場合その温度範圍の變化は各鑛石の成因的特異性に依るものの如く推察せられる.

次にゴア褐鐵鑛を試料として還元試験を行つた. 此の場合各温度での脱水量を含めての還元率を考へて居る. 第 8 圖によると 50% 還元の所要時間は温度の上昇と共に一様な還元時間の短縮が見られるが, 還元進行の傾向は他の鐵鑛石に比べて全般的に早いのであつて, 之は褐鐵鑛の化合水分の含有, 氣孔率の大なる事がこの被還元性を良好ならしめているものと推察せられる.

5) 嘉村平八: 鐵鋼, 9 (1923), 699.

6) 三田正揚: 鞍山鐵, 17 (1925), 635.

以上の各種鐵鐵石に就いては溫度變化の影響として max, min. の存在がアフリカ赤鐵鐵を除いて確認された。磁鐵鐵粉たる高爐灰を團鐵に成型し空氣中で 12 hr, 500°C に加熱豫備處理せる約 16g の試料を使用しての結果は第 9 圖に示される。各還元曲線は全く交錯することなく溫度順に配列して居る。原試料は化學分析の結果赤鐵鐵に変化して居り結局磁鐵鐵を酸化焙燒した場合に該當する。

以上の實驗結果を一括して還元時間 1/2hr 及び 1hr での各種鐵鐵石の還元率は第 10 圖に示され 700~800°C に於て還元率の min., 500~600°C で還元率の max. が明瞭である。

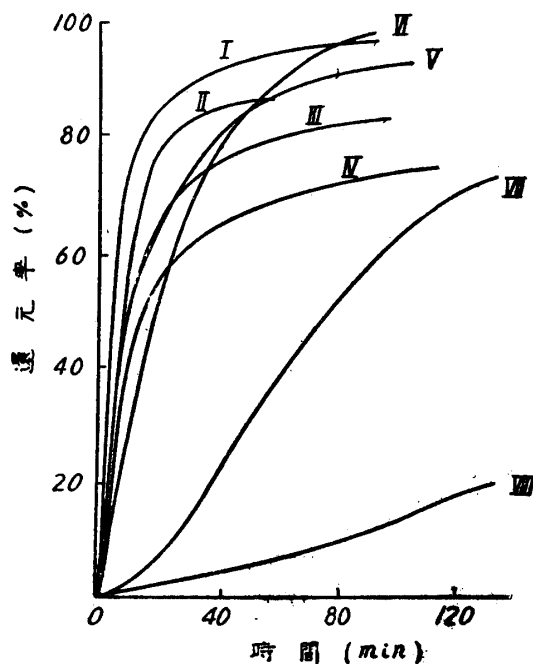
一般に還元溫度の上昇は反應速度即ち還元率を増大する筈である。然るに各種鐵鐵石の還元試験に見られるこの特異な現象は生成された鐵の再結晶及び焼結による水素及び水の擴散速度の減少により説明せられると推察される。

(iv) 水素流量變化と被還元性

還元進行のため反應物たる水素の供給が還元率の増減に影響を及ぼす事は當然であるが反應を促進するに足る一定量以上の水素は餘り關係がなくこの事は瓦斯と固體との不均一系反應に於ける壓力と反應量との關係と同じである。即ち流量の小なる間の影響は相當大きく三田氏⁷⁾の如く 400cc/min は 60cc/min の 5 倍の還元速度を有する事はあり得べくも 500cc/min と 400cc/min では著しい變化は認められないものと考へられる。

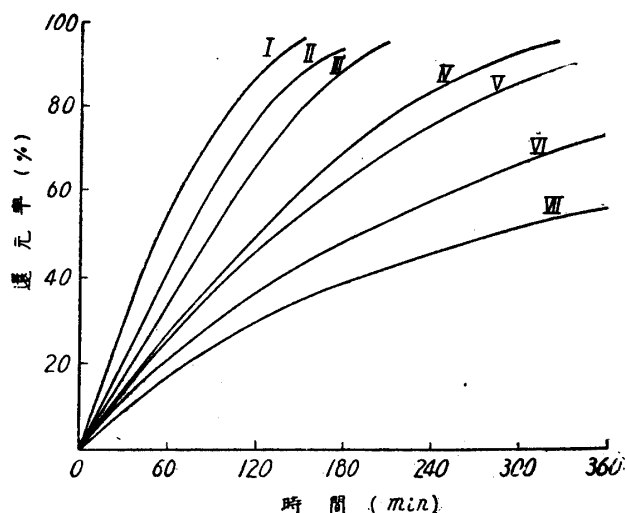
釜石磁鐵鐵(1)を還元溫度 500°C, 水素流量 50~500cc/min (10.2~102cc/min/cm²) に變化させて還元進行への影響を見るに第 11 圖に示される結果を得た。流量の増加と共に還元率が増大し 100%還元に要する時間は短縮される。一定還元時間での流量と還元率との關係は第 12 圖の如くであつて、300cc/min (61.2cc/min/cm²) までは流量の増加と共に直線的な増加が見られるが、400cc/min, 500cc/min ではその増加は大きくない。

次に高爐灰團鐵を使用して 200cc/min より 500cc/min までの還元溫度 800°C での結果は第 13 圖に示され此の場合も同じ傾向が示されて居る。400cc/min は 200cc/min の場合の約半分の時間で 90% 及び 50%還元を完了して居る。



第 8 圖 ゴア褐鐵鐵還元試験結果

還元溫度	I : 1,000°C
	II : 900 "
	III : 800 "
	IV : 700 "
	V : 600 "
	VI : 500 "
	VII : 300 "



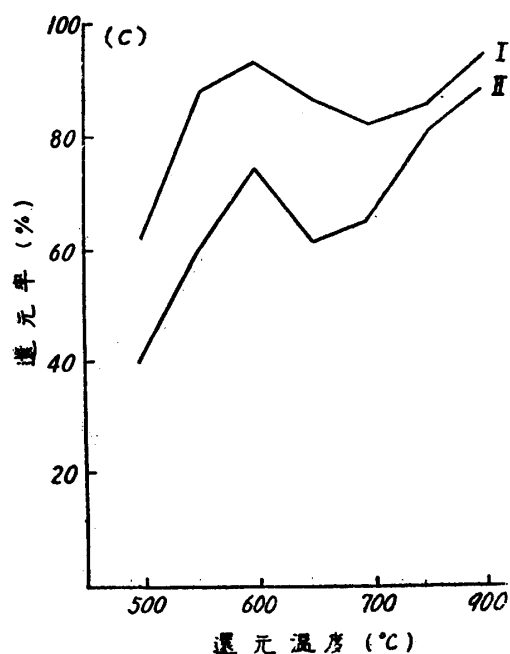
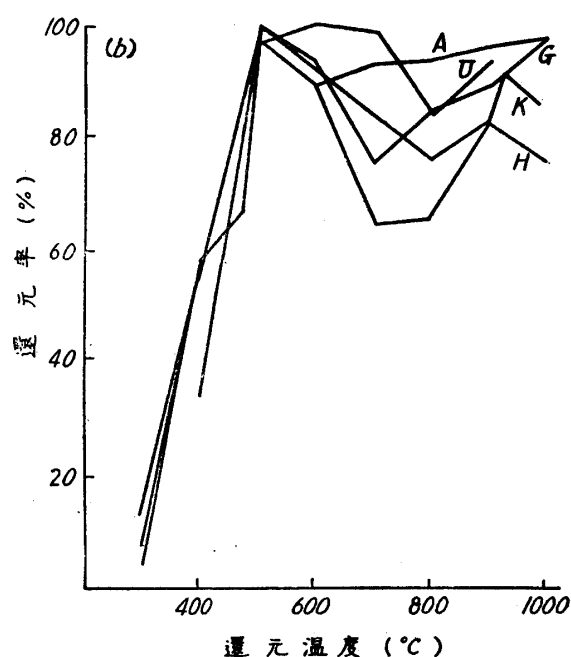
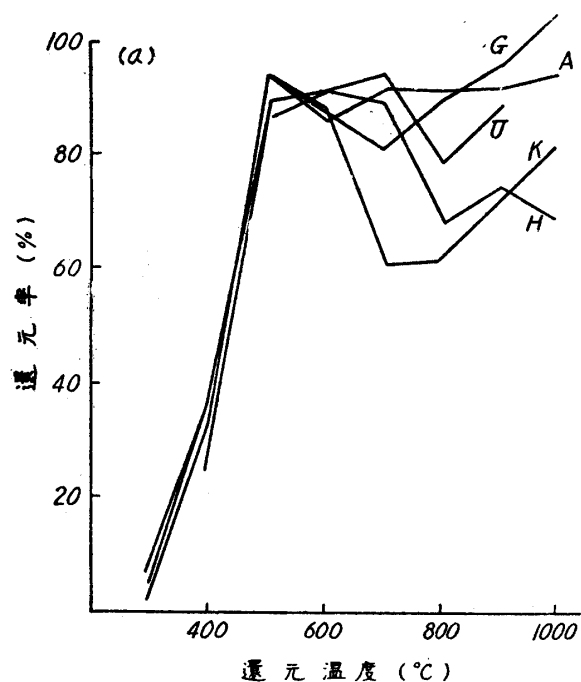
第 9 圖 高爐灰團鐵還元試験結果

還元溫度	I : 800°C
	II : 750 "
	III : 700 "
	IV : 650 "
	V : 600 "
	VI : 550 "
	VII : 500 "

7) 三田正揚：鞍山鐵，31 (1929), 1.

(v) 鐵鑛石還元過程の初期段階に就いて

鐵鑛石還元過程の初期段階とは熔鑛爐に鐵鑛石が装入せられて未だ充分な還元溫度に達しない段階と考へる. 即ち低溫度に於ける還元反應であつてこれ等の現象に關しては G. I. Tschufaroff,



第10圖 各種鐵鑛石の還元率と還元溫度との關係

(a) 還元時間: 1hr

試料重量: 1g

鐵鑛石: A アフリカ, G ゴア, H 香港
K 釜石, U ユタ

(b) 還元時間: 1 1/2hr

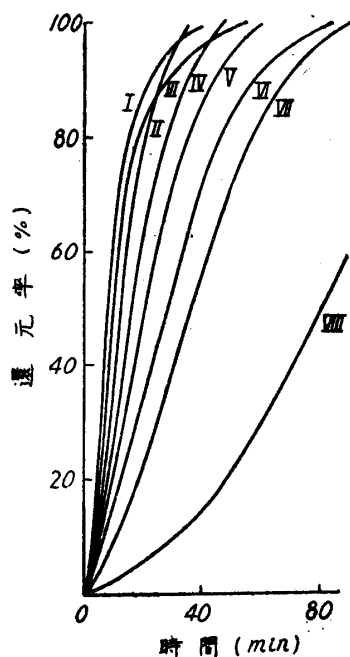
試料重量: 1g

鐵鑛石: 同上

(c) 還元時間: I 1 1/2hr, II 1hr

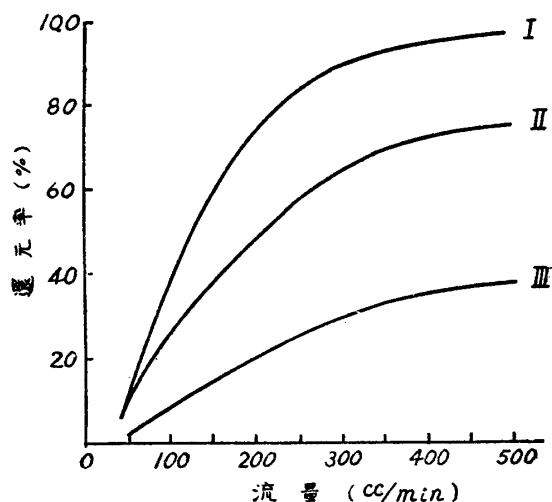
試料重量: 3g

鐵鑛石: 釜石磁鐵鑛

第11圖 還元率と流量との關係
(釜石磁鐵鑛)

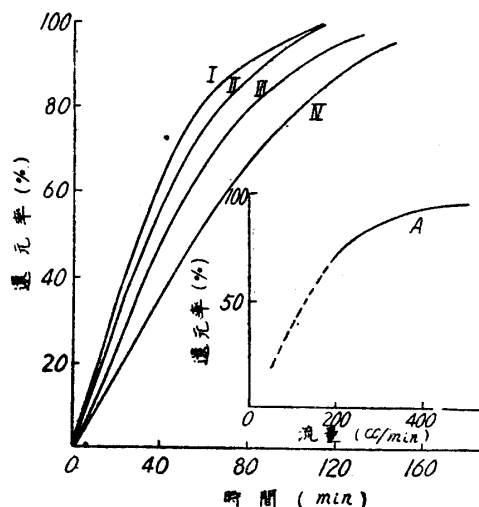
流量 { I : 500cc/min
II : 400 "
III : 300 "
IV : 250 "
V : 200 "
VI : 150 "
VII : 100 "
VIII : 50 "

B. D. Awerbuch,⁸⁾ 川北氏⁹⁾ 等の研究がある。これらの報告は 200~600°C の温度範囲に於て靜的法により特別の装置を用いて測定したもので鐵鑛石の水素による還元過程の活性化機構と自觸的經過を述べて居る。



第12圖 還元率と流量との關係(釜石磁鐵鑛)

還元時間 { I : 30min
II : 20 "
III : 10 "

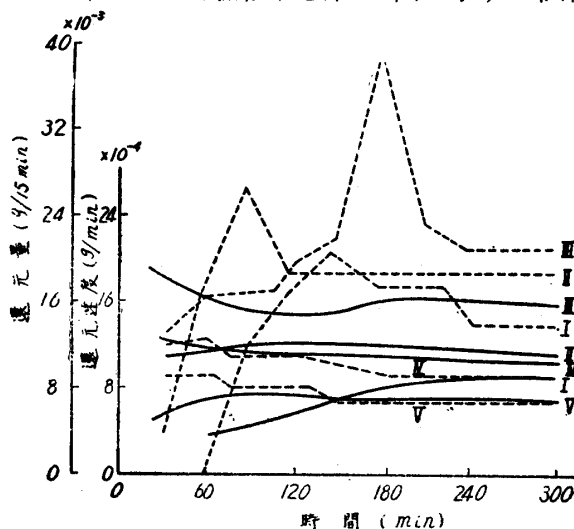


第13圖 還元率と流量との關係(高爐灰圍鐵)

I : 流量 500cc/min
II : " 400 "
III : " 300 "
IV : " 200 "
A : 還元時間 1 1/2hr

本實驗に於て各種鐵鑛石の 300°C, 400°C に於ける還元曲線は第 6 圖 (b), 第 7 圖 (a), 第 8 圖に於て何れも大體 S 字型曲線をなして居り、又單位時間の還元量を還元時間に對して示す曲線も何れもある還元時間の後、最大を示し後、徐々に減少して行くことが見られる。400°C の場合は 300°C の場合よりも最大が早く現れて居り、500°C に於ては更に早く現れ 1,000°C の還元に於ては最初の 10min で最大を示している。これらの現象は高温になる程自觸的傾向の薄れることを示すものであらう。

次に釜石磁鐵鑛の 1.0cm³ の塊粒を使用して、400°C で行つた實驗結果を第 14 圖に示す。試料 I は 400°C, 100cc/min H₂ で 5 2/3hr 反應せしめ反應物を作つてその儘窒素雰囲気中に 25hr 放置せしめ試料 II として、之を同一條件で更に 5 2/3hr 還元せしめたものである。II に於ける還元速度の増大は自觸反應の現れであり、又夫々還元開始後 2 1/2hr 及び 1 1/2hr に還元量の最大が現れること及び I, II に於ける還元量の最大の現れるまでの時間即ち誘導期間に長短があることは、一旦反應せしめた後の試料には反應核が生成生長してその数が適當して居て、II の場合の方が反應が進行するものと考へられるのである。III は II の試料を 109hr 放置後還元せしめたもので、3hr の還元にて著しい還元速度及び還元量の増大が見られる。IV は III の試料を 18hr 放置せるもので、この場合還元速度及び還元量



第14圖 釜石磁鐵鑛の還元速度、還元量と時間との關係

— 還元速度
- - - 還元量

8) Tschufaroff, G. I. und B. D. Awerbuch : Z. phys. Chem. 33 (1936), 334

9) 川北公夫 : 物理化學, 14 (1940), 49.

が逆に減少して居る。此の事は固体表面が反応核で蔽はれてしまい反応は試料表面より内部へ一様に進行して行く結果自觸的な傾向が見られなくなるのである。この事は IV の試料を 19hr 放置せる後の V の試料に於ても同じである。これらの現象は還元が先づ自觸的に進行した後、その還元量に應じて試料の氣孔率も變化して、還元反應の律速段階が固体表面を通しての反應瓦斯の擴散過程に移行するものと考えられる。

次に同じく 300°C にて行つた實驗結果によると 400°C に於ける場合と全く同様な現象を認める事が出來た。

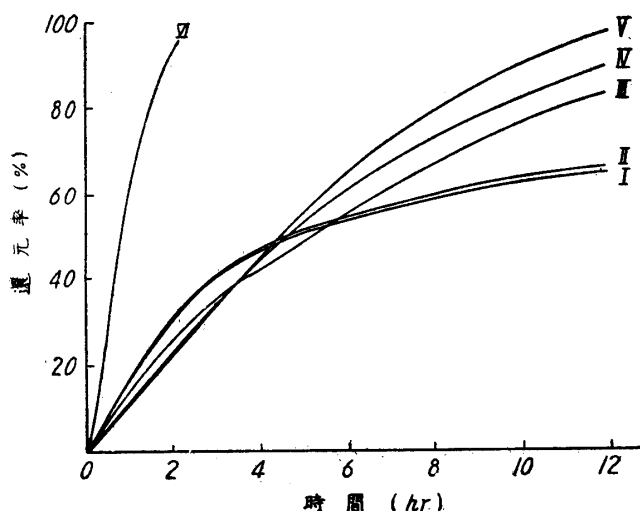
(vi) 塊鑛の還元に関する二、三の實驗

實際熔鑛爐操業に於て粉鑛は篩分けし焼結鑛として使用し 70mm 以上の塊鑛はこれを破碎して使用することが望まれて居る。そして塊鑛操業を実施すれば出銑量の 20 % 前後の増加が明らかとされて居る。古來幾多の還元實驗の結果が報告せられているのであるが、多くは實驗室的規模に於いて粉粒を使用したもので、塊鑛を取扱つたものは二、三を挙げ得るに過ぎぬ。¹⁰⁾ これは實驗上の困難、主として鑛石試料の作成に難があるものと考へられる。

本實驗に於ては釜石磁鐵鑛の塊鑛より金剛砂を用いて金鋸で正六面體を切り取り試料とした。

(a) 還元溫度 900°C, 800°C, 500°C に於ける實驗

水素流量は 200cc/min とし、900°C, 500°C では 1.5cm³, 800°C では 1.5cm³ 及び 1.3cm³ の塊粒を使用したものである。第 15 圖に示す如く 900°C に於ける還元性は極めて早く殆んど直線的に



第15圖 釜石磁鐵鑛塊粒の還元試驗結果

I :	還元溫度	800°C	鑛石粒の大小	1.3cm ³
II :	"	"	"	1.5cm ³
III :	"	650 "	"	"
IV :	"	600 "	"	"
V :	"	500 "	"	"
VI :	"	900 "	"	"

還元率は増加し 1 3/4hr にして早くも還元率 90% に達するが、800°C に於ける二つの試料に於ては互に著しい差異は認める事は出來ないが、1.3cm³ の試料は始めは還元率よく還元進行につれて 1.5cm³ の試料が若干上方に出て居る。これは還元の進行が最初若干進んで還元部分と未還元部分との境界の深さの差により還元進行に對して擴散抵抗を受けるものであつて、最初の還元進行の過程が大きく還元終了に影響するものと考えられる。

500°C の還元曲線は 3 1/2hr 迄は 800°C, 650°C, 600°C の還元曲線の下にあるが、それからは還元率の増加は大きく 12hr で 800°C の 65% に對して 97% の還元率を示す。

(b) 還元溫度 600°C, 650°C に於ける實驗

水素流量は 150cc/min として試料は何れも 1.5cm³ の塊粒である。各還元曲線は第 15 圖より 600°C では 2 1/2hr までは 650°C の場合より若干低いだがそれ以後殆んど初めの状態で 12hr にて 90% の還元率に達している。650°C の還元曲線は 600°C と 800°C のその中間を進み 600°C に平行してその還元が進行する。

以上 (a), (b) の場合の各溫度に於ける還元曲線より粉粒の場合と同じく 500°C で max. 800°C で min. の結果が得られた。

10) 三島徳七：鐵鋼，6 (1920)，690.

Diepschlag, E., M. Zillgen und H. Poetter: Stahl u. Eisen, 52 (1932), 1154.

Kalina, M. H. and T. L. Joseph: Iron Age, 148 (1941), 39.

Wild, R. and H. L. Saunder: J. Iron Steel Inst. 165 (1950), 198.

(c) 300°C, 400°C に於ける實驗

(v) の鐵鑛石還元過程の初期段階に於て述べた如く 1.0cm³ の塊粒の釜石磁鐵鑛による實驗結果は、化學反應がその律速段階で所謂自觸過程が示された。この事は低溫度で還元された試料は活性度高く還元試驗後、空氣中に取出すと再酸化し、その自燃性の現象からも肯定されると考へられる。因みにこの再酸化の現象は 500°C, 600°C, 650°C で還元した試料に於ても多少認められた。

4. 總 括

鐵鑛石の還元試驗の基礎實驗として水素による還元實驗を流動法を用いて行い、粉粒並びに塊粒に就いての二、三の實驗結果より次の事が結論される。

- (i) 500°C 還元の場合は試料採取量と被還元性は直線關係が得られたが、還元溫度の相異により各種鐵鑛石自體の特異性が示され還元過程は複雑となる如くである。
- (ii) 各種鐵鑛石の 800°C に於ける還元試驗よりその化學的性質のみならず物理的状態が大きく被還元性を左右する事が明白であり、今後塊粒による還元試驗が望まれる。
- (iii) 各種鐵鑛石の還元に対する溫度の影響は 500~600°C で被還元性良好にして 700~800°C で悪い。これは鐵鑛石の還元進行による生成鐵の再結晶及び燒結現象による水素及び水の擴散速度の減少によるものと考へる。この現象は一部の赤鐵鑛及び酸化焙燒せる磁鐵鑛にては明瞭には認められなかつた。
- (iv) 被還元性に及ぼす流量の影響は一般の不均一系反應に於けると同じく飽和値が存在するものの如くである。本實驗裝置にては水素流量 400~500cc/min による還元試驗が良いと考へられた。
- (v) 300°C, 400°C に於ける還元試驗により鐵鑛石還元の初期段階は化學反應即ち自觸反應が律速段階である事を知つた。
- (vi) 二、三の塊粒による實驗にても粉粒による鐵鑛石の還元の際の還元溫度の相異による特異性を認める事が出來た。

本研究の一部は文部省科學研究費により遂行された事を記して謝意を表する。